



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Yasutaka SUGAWARA et al.

Group Art Unit: 1742

Application No.: 10/722,428

Filed: November 28, 2003

Docket No.: 117898

For: COPPER ALLOY

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2002-346979 filed November 29, 2002

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application:

☒ is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

William P. Berridge
Registration No. 30,024

Thomas J. Pardini
Registration No. 30,411

WPB:TJP/bmf

Date: June 28, 2004

OLIFF & BERRIDGE, PLC
P.O. Box 19928
Alexandria, Virginia 22320
Telephone: (703) 836-6400

<p>DEPOSIT ACCOUNT USE AUTHORIZATION Please grant any extension necessary for entry; Charge any fee due to our Deposit Account No. 15-0461</p>
--

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

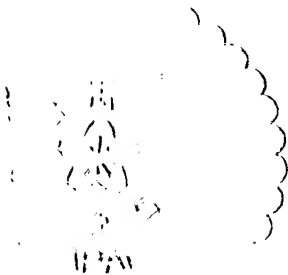
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 2 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 4 6 9 7 9
Application Number:

[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 4 6 9 7 9]

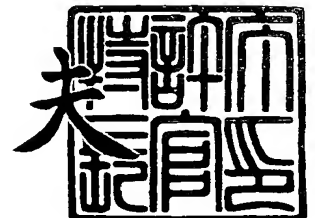
出 願 人 日 鋳 金 属 加 工 株 式 会 社
Applicant(s):



2 0 0 4 年 1 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 9 9 0 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 F14-0805

【提出日】 平成14年11月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C22C 9/00

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市白銀町 1 丁目 1 番 2 号 日鉱金属株式会社
技術開発センター内

【氏名】 菅原 保孝

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市白銀町 1 丁目 1 番 2 号 日鉱金属株式会社
技術開発センター内

【氏名】 深町 一彦

【特許出願人】

【識別番号】 397027134

【氏名又は名称】 日鉱金属株式会社

【代表者】 大木 和雄

【代理人】

【識別番号】 100096884

【弁理士】

【氏名又は名称】 末成 幹生

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053545

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9715307

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 銅合金

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Ti を 2.0 ～ 4.0 質量%含有する銅基合金であって、不可避免的含有元素群 Pb、Sn、Zn、Mn、Fe、Co、Ni、S、Si、Al、P、As、Se、Te、Sb、Bi、Au および Ag の合計含有量が 0.1 質量%以下であり、個々の含有量においても 0.01 質量%以下に抑制され、断面検鏡によって観察される面積 $0.01 \mu\text{m}^2$ 以上の第 2 相粒子の個数の 80% 以上が、上記不可避免的含有元素群の合計を組成比で 3% 以上含有していることを特徴とする銅合金。

【請求項 2】 断面検鏡によって観察される面積 $0.01 \mu\text{m}^2$ 以上の前記第 2 相粒子の平均円相当径 D が、 $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の銅合金。

【請求項 3】 断面検鏡によって観察される面積 $0.01 \mu\text{m}^2$ 以上の前記第 2 相粒子の粒子密度 ρ が $1 \sim 100$ 個/ $100 \mu\text{m}^2$ であり、以下に定義する平均粒子間距離 d が $2 \sim 20 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の銅合金。

任意の第 2 相粒子 P_i ($i = 1, 2, \dots, n$) から最近隣の第 2 相粒子 P_{i1} までの距離: d_{i1}

P_i から第 2 近隣の第 2 相粒子 P_{i2} までの距離: d_{i2}

P_i から j 番目に近い第 2 相粒子 P_{ij} までの距離: d_{ij} (重複しない)

平均粒子間距離 d: 次式

n: 統計処理上十分に大きな数、少なくとも 10 以上

【数 1】

$$d = \frac{1}{n} \sum_i^n \left(\frac{1}{10} \sum_j^{10} d_{ij} \right) = \frac{1}{n} \sum_i^n \left(\frac{1}{10} \sum_j^{10} |\vec{P}_{ij} - \vec{P}_i| \right)$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、コネクタ材等に使用する銅合金に係り、特に、優れた強度と曲げ性とを同時に実現することができる銅合金に関するものである。

【0 0 0 2】**【従来の技術】**

チタンを含有する銅合金（以下、「チタン銅」と称する。）は、コネクタ材等に使用され、近年その需要は益々増大の傾向にある。この傾向に対処すべく、チタン銅の析出硬化に関する研究開発が種々行われている。従来のチタン銅には、N i および A l が添加されているものがある（例えば、特許文献 1 参照。）。また、A l および M g が添加されているものもある（例えば、特許文献 2 参照。）。さらに、S n、N i および C o が添加されているものもある（例えば、特許文献 3 参照。）。また近年においては、C r、Z r、N i および F e が添加されているものが提案されている（例えば、特許文献 4 参照。）。また、結晶粒の微細化に関する技術も提案されている（例えば、特許文献 5 参照。）。

【0 0 0 3】**【特許文献 1】**

特開昭 5 0 - 5 3 2 2 8 号公報（第 1， 2 頁）

【特許文献 2】

特開昭 5 0 - 1 1 0 9 2 7 号公報（第 1， 2 頁）

【特許文献 3】

特開昭 6 1 - 2 2 3 1 4 7 号公報（第 1 - 3 頁）

【特許文献 4】

特開平 6 - 2 4 8 3 7 5 号公報（第 2 - 8 頁）

【特許文献 5】

特開平 2 0 0 1 - 3 0 3 1 5 8 号公報（第 2 - 4 頁）

【0 0 0 4】**【発明が解決しようとする課題】**

チタン銅は、溶体化処理によって過飽和固溶体を形成させ、その状態から低温時効を施すと、準安定相である変調構造が発達し、その発達段階のある時期にお

いて著しく硬化して強度が向上する。チタン銅のこの変調構造は、母相中に形成される固溶チタンの濃度波によるものである。しかしながら、銅およびチタン以外の元素が通常の不純物レベルでも含有されている場合には、母相中にこれらの元素が固溶し、上記濃度波の波長や振幅に乱れを生じ、時効硬化能を低下させる。したがって、本来得られるはずの優れた強度（例えば、耐力）が得られないという問題があった。まして、第3元素を積極的に添加した従来技術の多くは、この副作用が大きく、チタン銅本来の時効硬化能と延性を維持した上で強度の向上が実現したものではなかった。このことから、上記濃度波の波長等の乱れを抑制して優れた強度を有する銅合金の開発が要請されていた。

【0 0 0 5】

また、最終の再結晶焼鈍で、結晶粒を微細化すれば、耐力が向上するが、チタン銅の一般的な製造工程において、最終の再結晶焼鈍に相当するのは溶体化処理であり、この熱処理はチタンが十分に固溶する温度で実施されるため、そのような温度では結晶粒が著しく成長し易い。このため、結晶粒の微細化により耐力向上を実現するには、それより低温側で溶体化処理を施さなければならない。したがって、従来技術でチタン銅の結晶粒を微細化させたものは、チタンの固溶が十分でなく、安定相である $TiCu_3$ が析出してしまう。この溶体化処理の時点で粒界に析出した $TiCu_3$ は、後工程の時効で硬化に寄与しないばかりか、曲げ性を悪化させるという問題があった。このことから、上記結晶粒の成長を抑制して優れた曲げ性を実現する銅合金の開発も要請されていた。

【0 0 0 6】

本発明は、上記要請に鑑みてなされたものであり、濃度波の波長等の乱れを抑制して優れた強度実現するとともに、結晶粒の成長を抑制して優れた曲げ性を実現した銅合金を提供することを目的とする。

【0 0 0 7】

【課題を解決するための手段】

本発明の銅合金は、Tiを2.0～4.0質量%含有する銅基合金であって、不可避免的含有元素群としてPb、Sn、Zn、Mn、Fe、Co、Ni、S、Si、Al、P、As、Se、Te、Sb、Bi、AuおよびAgの中から1種以

上を含有し、これら不可避的含有元素群うちのいずれの含有量も 0.01 質量%以下であるとともに、不可避的含有元素群の合計含有量が 0.1 質量%以下であり、断面検鏡によって観察される面積 $0.01 \mu\text{m}^2$ 以上の第 2 相粒子の個数の 80%以上が、上記不可避的含有元素群のうちのいずれか 1 種以上を組成比で 3%以上含有していることを特徴としている。

本発明における断面検鏡については、圧延平行断面、直角断面、圧延面のいずれでもかまわない。第 2 相粒子の大部分は、溶体化処理中に形成され、その後の冷間圧延は軽加工度のためである。本発明の実施例は、圧延面をそのまま電界研磨して SEM で観察した。

【0008】

本発明では、Ti の含有量を 2.0～4.0 質量%としている。Ti の含有量が 2.0%未満の場合には、チタン銅本来の変調構造の形成による強化機構を十分に得ることができず、チタン銅の優れた強度を得ることができない。また 4.0 質量%を超える場合には、 TiCu_3 が析出し易くなり、曲げ性を悪化させる。本発明では Ti の含有量を上記のように適正化することで、優れた強度および曲げ性を共に実現することができる。なお、上記強度および曲げ性をさらに高いレベルで両立させるべく、Ti の含有量は 2.5～3.5 質量%とするのが望ましい。

【0009】

また本発明では、優れた強度を実現するために、銅およびチタン以外の不可避的含有元素群 Pb、Sn、Zn、Mn、Fe、Co、Ni、S、Si、Al、P、As、Se、Te、Sb、Bi、Au および Ag の含有量を規定するとともに、第 2 相粒子の組成を規定している。すなわち、不可避的含有元素群の合計含有量を 0.1 質量%以下とするとともに、不可避的含有元素のうちの個々の含有量は 0.01 質量%以下とし、しかも断面検鏡によって観察される粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上の第 2 相粒子の個数の 80%以上が、上記不可避的含有元素群のうちのいずれか 1 種以上を組成比で 3%以上含有させている。本発明で規定した、Pb、Sn、Zn、Mn、Fe、Co、Ni、S、P、As、Se、Te、Sb、Bi、Al、Si、Au および Ag は、チタン銅の溶解原料である電気銅やスポンジチ

タン中に不可避免的に含有される微量元素であり、このうちSiおよびAlは炉材からも混入する不純物元素である。また第2相粒子とは、成分組成において母相と不連続な境界を有する領域であり、銅とチタンとを主成分とする系では、不可避免的な不純物元素X（具体的にはPb、Sn、Zn、Mn、Fe、Co、Ni、S、P、As、Se、Te、Sb、Bi、Al、Si、AuおよびAg等）を含有した場合に生成されるCu-Ti-X系粒子として存在する。第2相粒子は、鑄造時の晶出によっても形成されるが、本発明で規定した種類のものは、溶体化処理中または溶体化処理前に焼鈍を施した場合でも形成することができる。ここで、本発明で規定された第2相粒子が形成されれば、溶体化処理後の結晶粒径は微細化するとともに十分な時効硬化能を得ることができる。換言すれば、母相中に固溶している上記元素群の含有量は無視できるほど微量とすることができるため、母相中に形成される濃度波の波長や振幅に乱れが生ずることはなく、所期した時効硬化能を達成することができ、この時効硬化能により優れた強度を実現することができる。勿論、コストを度外視した高度な精錬や高純度の原料を使用することにより、これらの不可避免的な不純物元素量を更に無害なレベルにまで低減させることも可能ではあるが、商業上実用的ではない。通常の方法で溶解原料を用い、従来の方法で溶解鑄造をしながら、途中の製造工程に工夫を加え、第2相粒子の形成を制御することにより、時効硬化に対するこれら不純物元素の悪作用を封じ込めるところか、逆に積極的に利用しようとした点、即ち従来技術では困難であった溶体化処理での結晶粒微細化をも実現させたことに本発明の大きな特徴がある。

【0010】

チタン銅の溶解に際し、炉材に最もポピュラーで安価なアルミナ(Al_2O_3)やシリカ(SiO_2)を使用している場合は、AlとSiはチタンによって還元され、溶湯中に溶存してしまう。つまりチタンという元素は還元力が極めて強いため、原料のみならず炉材からも不純物元素が混入しやすいということがチタン銅の特徴である。しかし、このようにして混入した不純物元素であっても、本発明で規定したように制御すれば、上述の効果を得ることができるので、不純物元素の混入を極力避けようとして特に高価な炉材を使用する必要は無い。

【0011】

以上に示したように、本発明によれば、Tiの含有量を規定するとともに、不可避的含有元素群の含有量および第2相粒子の組成を規定することで、優れた強度と曲げ性とを同時に実現する銅合金を提供することができる。

【0012】

このような銅合金においては、断面検鏡によって観察される面積 $0.01\mu\text{m}^2$ 以上の第2相粒子の平均円相当径Dが、 $0.2\sim 1.0\mu\text{m}$ であることが望ましい。ここで、円相当径とは、断面検鏡によって観察される第2相粒子と同じ面積を有する円の直径をいう。本発明では上記平均円相当径Dを $0.2\mu\text{m}$ 以上としていることから、上記した結晶粒の成長抑制効果が十分に発揮されることにより、高耐力を実現することができる。また上記平均円相当径Dを $1.0\mu\text{m}$ 以下としていることから、第2相粒子の粒径が過大となることに起因する曲げ性の悪化も防止される。したがって、本発明によれば、第2相粒子の平均円相当径Dを好適に規定することにより、さらに優れた曲げ性を実現することができる。

【0013】

またこのような銅合金においては、断面検鏡によって観察される面積 $0.01\mu\text{m}^2$ 以上の第2相粒子の粒子密度 ρ が $1\sim 100$ 個/ $100\mu\text{m}^2$ であり、以下に定義する平均粒子間距離dが $2\sim 20\mu\text{m}$ であることが望ましい。

任意の第2相粒子 P_i ($i=1, 2, \dots, n$) に注目し、 P_i から最近隣の第2相粒子 P_{i1} までの距離を d_{i1} 、さらに P_i から第2近隣の第2相粒子 P_{i2} までの距離を d_{i2} 、すなわち P_i からj番目に近い第2相粒子 P_{ij} までの距離を d_{ij} と定義する。平均粒子間距離dは次式によって定義する。ここで、nは統計処理上十分に大きな数、少なくとも10以上とし、 P_{ij} は重複しないものとする。

【0014】

【数2】

$$d = \frac{1}{n} \sum_i^n \left(\frac{1}{10} \sum_j^{10} d_{ij} \right) = \frac{1}{n} \sum_i^n \left(\frac{1}{10} \sum_j^{10} |\bar{P}_{ij} - \bar{P}_i| \right)$$

【0015】

本発明者らは、曲げ性に及ぼす諸因子について、鋭意研究を重ねた結果、第2相粒子の分布形態が曲げ性に大きく影響している事実を突き止めた。まず、粗大な第2相粒子が存在する場合は、曲げたときにそこに応力が集中し、クラックが発生しやすく、曲げ性を悪化させる。よって、良好な曲げ性を得るには、第2相粒子はなるべく小さいほうが望ましい。そして、平均円相当径で規定するその上限値は、 $1\mu\text{m}$ 程度である。また、 $1\mu\text{m}$ 以下の小さな第2相粒子であっても、粒子密度が高く平均粒子間距離 d が小さければ、亀裂が伝播しやすく曲げ性は悪化する。粒子密度の上限値と平均粒子間距離の下限値は、それぞれ $100\text{個}/100\mu\text{m}^2$ 以下及び $2\mu\text{m}$ 以上である。更に、再結晶焼鈍をしたとき第2相粒子が存在すると、結晶粒の成長が抑制されるが、チタン銅の溶体化処理においては、粒子密度と平均原子間距離 d がそれぞれ、 $1\text{個}/100\mu\text{m}^2$ 以上及び $20\mu\text{m}$ 以下であれば、結晶粒の成長が抑制される効果が期待できる。ここで、上記に定義した平均粒子間距離 d とは、本発明者らが第2相粒子の研究過程においてその妥当性を見出した統計値である。一般には、最近隣粒子間距離の平均値を平均粒子間距離として用いる場合が多い。最近隣粒子間距離とは、任意の粒子から最も近い粒子までの距離のことである。この値は、局所的に粒子が密集している個所が多数存在する場合は、非常に小さな値となってしまうという欠点がある。そこでこの点に改良を加え、第2相粒子の存在形態が曲げ性及び再結晶焼鈍時の粒成長抑制効果に及ぼす影響を評価するに当たり、現象を適格に反映する統計値として見出したものが、平均粒子間距離 d なのである。本発明では上記第2相粒子の粒子密度 ρ を $1\text{個}/100\mu\text{m}^2$ 以上とし、かつ上記平均粒子間距離 d を $20\mu\text{m}$ 以下としていることから、溶体化処理時には第2相粒子による結晶粒の成長を抑制する効果が期待できる。このため、チタンが十分に固溶する溶体化条件でも微細な結晶粒が得られ、高い耐力値を実現することができる。また本発明では上記第2相粒子の粒子密度 ρ を $100\text{個}/100\mu\text{m}^2$ 以下とし、かつ上記平均粒子間距離 d を $2\mu\text{m}$ 以上としていることから、銅合金に剪断応力を加えても、部分的な応力集中が起こることはなく、優れた曲げ性を実現することができる。したがって、本発明によれば、第2相粒子の粒子密度 ρ および平均粒子間距離 d を好適に規定す

ることにより、極めて優れた曲げ性を実現することができる。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の銅合金をその製造工程にしたがって順次説明する。なお、以下に示す工程からなる製造方法は、本発明の銅合金の一製造例を示すものである。

インゴット製造工程

原料となるCuおよびTiについては、純度99.999%以上の高純度な原料を使う必要は無く、通常の電気銅及びJIS_H_2151で規定されるスポンジチタン若しくはJIS_H_4600で規定されるチタン1種またはチタン2種を用いればよい。これは、これら両元素に含まれる不可避的含有元素群（Pb、Sn、Zn、Mn、Fe、Co、Ni、S、Si、Al、P、As、Se、Te、Sb、Bi、AuおよびAg）の量を規定範囲内に抑制し、後の溶体化工程において、母相中に固溶する不可避的含有元素群の含有量を見捨てるほど微量なものとするためである。

以上を前提として、真空中でCuを初期溶解した後にTiを2.0～4.0質量%添加する。そして十分に溶けたのを確認して鑄造する。

【0017】

このインゴット製造工程後には、950℃以上で1時間以上の均質化焼鈍を行うことが望ましい。偏析をなくし、後述する溶体化処理において、第2相粒子の析出を微細かつ均一に分散させるためであり、混粒の防止にも効果がある。その後熱間圧延を行い、冷間圧延と焼鈍を繰り返して溶体化処理を行なう。途中の焼鈍は温度が低いと第2相粒子が形成されるので、この第2相粒子が完全に固溶する温度で行う。さらに、溶体化処理直前の冷間圧延においては、その加工度が高いほど、溶体化処理における第2相粒子の析出が均一かつ微細なものになる。なお、溶体化処理前に微細な第2相粒子を析出させるために、前述の冷間圧延後、低温で焼鈍を行なってもよいが、効果が小さいので工程増によるコストアップを考慮すると得策とはいえない。もし上記の目的で、溶体化処理前に低温焼鈍を行う場合には、第2相粒子がオストワルド成長しにくい450℃以下の温度で行うことが望ましい。

【0018】

溶体化工程

上記冷間圧延工程後に溶体化処理を行う。ここで注意すべき点は、Tiの固溶限が添加量よりも大きくなる温度（Tiの添加量が2～4質量%の範囲でTiの固溶限が添加量と等しくなる温度は730～840℃であり、例えばTiの添加量が3質量%では800℃）まで加熱する必要がある、その昇温過程においてTiCu₃が最も析出しやすい温度領域を素早く通過するために、少なくとも600℃までは昇温速度を20℃/秒以上とすることである。この昇温速度の適正化により、安定相であるTiCu₃の析出を抑制して曲げ性を向上させることができる。とともに、再結晶粒の成長に対して抑制効果が高い第2相粒子、すなわち不可避的不純物元素を含んだ微細かつ均一な第2相粒子を形成させることができる。具体的には、断面検鏡によって観察される面積0.01μm²以上の第2相粒子の80%以上に、上記不可避的含有元素の合計を組成比で3%以上含有することとなり、これにより、母相中に固溶している不可避的含有元素群の含有量は無視できるほど微量なものとすることができる。このため、母相中に形成される濃度波の波長や振幅に乱れが生ずることはなく、所期した時効硬化能を達成することができる。したがって、この時効硬化能により優れた強度を実現することができる。

【0019】

冷間圧延工程・時効処理工程

上記溶体化工程後、冷間圧延処理および時効処理を順次行う。これらの処理は銅合金の用途に応じて通常の方法、条件で行うことができる。例えば、銅合金をコネクタ材等として使用する場合には、冷間圧延処理については、固溶体に5～50%の冷間圧延を施すことが望ましい。また時効処理については、例えば420℃のArガスなどの不活性雰囲気中で200分程度の時効処理を施すことが望ましい。

【0020】

【実施例】

次に、本発明の実施例を説明する。

本発明の銅合金を製造するに際しては、活性金属であるTiを第2成分として

添加することに鑑み溶製には真空溶解炉を用い、坩堝にはシリカ系のものを用いた。また、本発明で規定した不可避的含有元素の規定値以上の混入を防止するため、原料は電気銅および2種チタンを使用した。

【0 0 2 1】

まず、実施例 1 ～ 1 0 および比較例 1 1 ～ 2 0 について、真空中で電気銅を初期溶解後、チャンバー内をAr雰囲気満たし、表1に示す組成のTiをそれぞれ添加した。また比較例によっては、不純物元素量の高いスクラップ原料を一部使用した。チタン添加後は十分な時間を保持し、溶け残りが無いことを確認してAr雰囲気のまま鋳型に注入し、それぞれ約 2 k g のインゴットを製造した。

【0 0 2 2】

上記インゴットに酸化防止剤を塗布して 2 4 時間の常温乾燥後、9 8 0 °C × 2 4 時間の加熱により熱間圧延を施し、板厚 1 0 m m の熱延板を得た。次に偏析を抑制するためこの熱延板に再び酸化防止剤を塗布し、9 8 0 °C × 2 4 時間の加熱を施しその後水冷した。ここで再び酸化防止材を塗布したのは、粒界酸化および表面から進入してきた酸素が添加元素成分と反応して介在物化する内部酸化を可能な限り防止するためである。各熱延板は、それぞれ機械研磨および酸洗による脱スケール後、適度な冷間圧延と焼鈍とを繰り返し、板厚 0 . 2 m m まで冷間圧延した。その後、この冷間圧延を施した圧延材を急速加熱が可能な焼鈍炉に挿入して、6 0 0 °C まで表 1 に示す昇温速度で加熱し、最終的にはTiの固溶限が添加量より大きくなる温度（Tiの添加量が3質量%では8 0 0 °C 以上）まで加熱し、2 分間保持後水冷した。この際、平均結晶粒径（GS）を切断法により測定した。その後、酸洗による脱スケール後冷間圧延して板厚 0 . 1 4 m m の圧延材を得た。これを不活性ガス雰囲気中で 4 2 0 °C × 3 時間の加熱をして各実施例および各比較例の試験片とした。これら実施例 1 ～ 1 0 および比較例 1 1 ～ 2 0 の試験片の湿式定量分析値を表 1 に示す。なお、表 1 に示す値に関する単位は、Tiについては質量%であり、その他については p p m である。

【0 0 2 3】

【表 1】

No.	Ti	Pb	Sn	Zn	Mn	Fe	Co	Ni	S	Si	Al	P	As	Se	Te	Sb	Bi	Au	Ag	Cu	昇温速度(℃/秒)
1	2.4	0.23	2.1	5.1	2.4	14	0.23	8.1	5.33	12	26	0.44	2.2	0.53	0.24	0.52	0.10	0.10	11	残部	50
2	2.3	0.30	2.6	10.1	4.5	21.8	0.38	10.9	8.3	19	28	0.50	3.7	0.98	0.37	0.87	0.12	0.13	15.5	残部	50
3	3.6	0.47	4.3	14.9	5.6	32.7	0.56	16.3	11.2	27	54	0.96	6.8	1.29	0.62	1.53	0.18	0.20	21.2	残部	50
4	3.1	0.71	6.6	22.1	9.9	36.5	0.93	23.1	13.1	55	68	1.23	8.6	1.96	0.77	2.24	0.26	0.30	33.8	残部	50
5	3.2	1.09	12.0	31.8	10.7	62.2	1.68	26.1	20.3	55	114	2.17	15.5	3.24	1.06	4.12	0.40	0.42	41.9	残部	50
6	2.7	0.44	3.8	9.8	3.8	24.7	0.27	14.3	9.2	21	41	0.65	4.1	0.96	0.44	0.84	0.11	0.14	15.1	残部	50
7	3.3	0.37	2.7	7.4	4.3	17.9	0.24	14.8	6.6	17	32	0.50	2.4	0.85	0.40	0.76	0.16	0.11	13.7	残部	50
8	2.9	0.27	3.0	8.1	4.3	26.2	0.28	8.7	5.9	21	30	0.46	2.5	0.60	0.39	0.58	0.16	0.16	16.3	残部	50
9	3.2	0.43	2.6	8.6	2.4	18.6	0.31	8.9	7.1	20	41	0.55	3.6	0.78	0.30	0.66	0.15	0.19	20.5	残部	50
10	3.0	0.40	3.3	9.3	3.3	21.7	0.37	12.9	8.4	18	28	0.56	2.7	0.54	0.45	0.97	0.12	0.15	18.9	残部	50
11	2.5	0.33	10.6	20	850	48.5	23.6	30	186	210	120	0.7	4.18	3.0	1.0	2.3	0.7	0.17	9.6	残部	50
12	3.0	0.33	3.2	12	950	45.4	35.5	44.3	190	350	180	1.5	12.6	2.0	1.0	2.7	1.0	0.13	10.6	残部	50
13	3.0	0.24	2.6	4.9	1.59	19.1	0.19	4.86	2.71	17.1	19.2	0.4	2.44	0.45	0.15	0.47	0.14	0.1	7.19	残部	10
14	3.0	0.18	3.35	11	3.39	28.2	0.33	14.8	6.36	15.5	15.1	0.5	4.58	1.08	0.41	0.8	0.09	0.1	15.1	残部	5
15	3.0	0.4	2.19	14	4.92	18.6	0.54	20.4	7.97	28.3	40.9	0.5	9.91	1.63	0.54	2.23	0.15	0.3	26.9	残部	50
16	3.0	0.6	6.28	18	13.7	23.1	0.96	16.5	15	78.5	61.5	1.6	12.3	2.13	1.03	2.62	0.17	0.3	17.8	残部	50
17	2.9	0.66	7.55	20	6.21	90.1	1.91	37.6	25.7	63.2	140	1.7	9.48	3.87	1.39	4.8	0.42	0.4	29	残部	50
18	2.8	0.26	4.22	7.7	2.85	26.3	0.3	17.1	11	17.2	30.8	0.7	3.46	0.58	0.64	0.67	0.12	0.1	20.8	残部	50
19	3.1	0.51	3.2	9.1	6.41	16.9	0.15	15.1	4.37	19.4	44.4	0.4	1.21	0.64	0.23	1.12	0.13	0.1	18.1	残部	50
20	3.2	0.31	3.41	8.2	2.83	19.3	0.35	12.7	3.27	12	39.5	0.3	2.57	0.56	0.52	0.61	0.17	0.1	9.92	残部	50

【0024】

次に、各実施例および各比較例について、0.2%耐力を測定するとともに、W曲げ試験を行ってMBR/t値を測定して実施例の有効性を検証した。ここでMBR/t値は、割れの発生しない最小曲げ半径(MBR)の板厚(t)に対す

る比で、その値が小さいほど優れた曲げ性を示すものである。また、第2相粒子の確認は、電界放射型オージェ電子分光法（F E - A E S）によって、長さ0.1 μm 以上の第2相粒子の組成をすべて測定し、画像処理装置により第2相粒子の円相当径を求め、面積が0.01 μm^2 以上の第2相粒子を対象に、平均円相当径（D）、粒子密度（ ρ ）、平均粒子間距離（d）を求めた。そして不可避的含有元素群の組成比が3%以上である第2相粒子の存在比率を求めた。この値を便宜上A値（%）とする。なお、測定視野は100 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ とした。A値が高いほど、不可避的含有元素群が母相に比してより第2相粒子に含有されていることを示し、銅合金が優れた強度を示すこととなる。表2に各実施例および各比較例のA値、平均円相当径（D）、粒子密度（ ρ ）、平均粒子間距離（d）、結晶粒径（GS）、0.2%耐力（MPa）、MBR/t値をそれぞれ示す。

【0025】

【表2】

	No.	A値(%)	D(μm)	ρ (個/ μm^2)	d(μm)	GS(μm)	0.2%耐力(MPa)	MBR/t
実施例	1	85	0.55	2	18	15	802	1.7
	2	87	0.40	5	15	12	803	1.7
	3	90	0.73	26	8.5	9.2	830	1.9
	4	88	0.81	15	9.2	10.8	825	1.8
	5	83	0.66	30	8.0	8.6	836	2.0
	6	93	0.36	35	6.5	8.3	838	2.0
	7	89	0.35	40	4.7	8.0	823	1.7
	8	96	0.23	60	3.5	7.8	822	1.7
	9	98	0.22	70	2.7	7.2	836	1.7
	10	97	0.21	80	2.3	7.0	839	1.7
比較例	11	85	0.55	2	18	15	732	2.0
	12	88	0.40	5	15	12	733	2.0
	13	67	0.73	26	8.5	9.2	750	3.5
	14	55	0.81	15	9.2	10.8	755	4.0
	15	83	2.12	30	8.0	8.6	836	4.0
	16	93	0.02	35	6.5	28.3	788	2.0
	17	89	0.35	0.7	19.5	29.0	773	1.7
	18	96	0.23	180	2.2	20.2	798	2.5
	19	98	0.22	90	1.5	21.8	795	2.5
	20	97	0.21	1.2	22.3	27.5	779	1.7

【0026】

表2から明らかなように、各実施例においては、いずれも0.2%耐力が800 MPa以上でMBR/t値が2.0以下となっており、優れた強度と曲げ性と

を同時に実現していることが判る。

【0027】

一方、各比較例においては、0.2%耐力が800MPa未満となっているか、MBR/t値が2.0を超えるものとなっており、優れた強度と曲げ性とを同時に実現していないことが判る。具体的に見てみると、比較例No. 11, 12は、不可避的含有元素群の含有量が規定値を超えているため、変調構造の要因となる濃度波の波長や振幅に乱れを生じ、時効硬化能を低下させている。このため、強度向上が達成されていないことから、十分な0.2%耐力が得られていない。比較例No. 13, 14は、溶体化処理時の昇温速度を他の例に比して小さくしたので、A値が規定よりも少なく、逆にTiCu3の析出量が多いため、曲げ性が悪化し、時効硬化量が少なく、十分な0.2%耐力が得られていない。比較例No. 15は、最終の時効処理を450℃よりも高い温度で行ったので、第2相粒子がオストワルド成長し、平均円相当径Dが規定値よりも大きくなって優れた曲げ性が実現されていない。比較例No. 16は、Tiの添加量が3質量%と等しい本実施例No. 10が800℃で溶体化処理を行っているのに対してそれより必要以上に高い温度（870℃）で溶体化処理を行ったもので、第2相粒子の析出量が少なく、平均円相当径Dが規定値よりも小さいため、溶体化処理後の結晶粒径（GS）が著しく大きくなり、十分な0.2%耐力が得られていない。比較例No. 17, 20は、十分な前加工を施さずに溶体化処理を施したことから、前者については第2相粒子の粒子密度 ρ が規定値よりも小さくなり、後者については第2相粒子の平均粒子間距離dが規定値よりも大きくなっている。このため、両者ともに溶体化処理後の結晶粒径（GS）が著しく大きくなり、十分な0.2%耐力が得られていない。比較例No. 18, 19は、溶体化処理を比較的長時間で行ったもので、結晶粒が成長し、十分な0.2%耐力が得られていない。更に前者については第2相粒子の粒子密度 ρ が規定値よりも大きく、後者については第2相粒子の平均粒子間距離dが規定値よりも小さくなっている。このため、両者ともに剪断応力を加えた際には、部分的な応力集中が発生し、優れた曲げ性を実現することができない。

【0028】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、Tiの含有量の適正化、不可避免的含有元素群の含有量の適正化、および第2相粒子の組成の適正化により、強度向上の達成と優れた曲げ性の実現とを同時に高いレベルで実現することができる。よって本発明は、コネクタ材等に好適な銅合金を製造することができる点で有望である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 濃度波の波長等の乱れを抑制して優れた強度実現するとともに、結晶粒の成長を抑制して優れた曲げ性を実現した銅合金を提供することを目的とする。

【解決手段】 Ti を 2. 0 ～ 4. 0 質量％含有する銅基合金であって、不可避的含有元素群 Pb、Sn、Zn、Mn、Fe、Co、Ni、S、Si、Al、P、As、Se、Te、Sb、Bi、Au および Ag の合計含有量が 0. 1 質量％以下であり、個々の含有量においても 0. 0 1 質量％以下に抑制され、断面検鏡によって観察される面積 $0. 0 1 \mu m^2$ 以上の第 2 相粒子の個数の 8 0 ％以上が、上記不可避的含有元素群の合計を組成比で 3 ％以上含有している。

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2002-346979
【承継人】
【識別番号】 303053758
【氏名又は名称】 日鉱金属加工株式会社
【代表者】 足立 吉正
【提出物件の目録】
【物件名】 商業登記簿謄本 1
【援用の表示】 特願 2 0 0 0 - 2 4 7 2 4 6 の名義変更届に添付のものを援用する。
【物件名】 承継証明書 1
【援用の表示】 特願 2 0 0 0 - 2 4 7 2 4 6 の名義変更届に添付のものを援用する。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 4 6 9 7 9
受付番号	5 0 3 0 1 7 7 2 9 7 0
書類名	出願人名義変更届（一般承継）
担当官	植田 晴穂 6 9 9 2
作成日	平成 1 5 年 1 2 月 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年10月27日

特願 2 0 0 2 - 3 4 6 9 7 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 7 0 2 7 1 3 4]

1. 変更年月日

1 9 9 7 年 5 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区虎ノ門二丁目 1 0 番 1 号

氏 名

日鉱金属株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 4 6 9 7 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 3 0 5 3 7 5 8]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 0 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県高座郡寒川町倉見三番地

氏 名

日鉦金属加工株式会社